

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261301

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C01B 3/00
 // C07B 61/00
 C07C 29/145
 C07C 31/20
 C07C 31/22
 C07C 31/24

(21)Application number : 2000-073509

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 16.03.2000

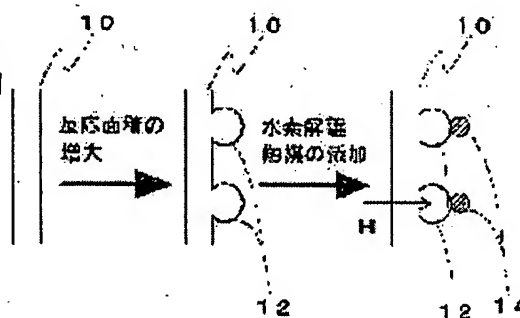
(72)Inventor : MORISHITA SHINYA
TOWATA SHINICHI

(54) ORGANIC SUBSTANCE-BASED HYDROGEN STORING MATERIAL AND METHOD OF STORING HYDROGEN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a safely handleable organic substance-based hydrogen storing material capable of efficiently storing hydrogen under conditions of about normal temperature and atmospheric pressure and to provide a method of string hydrogen.

SOLUTION: This organic substance-based hydrogen storing material is obtained by feeding an atomic hydrogen occluded in metal fine particles capable of occluding the hydrogen in the presence of metal fine particles having a catalyst activity to a hydrocarbon-based organic compound having a carbonyl group and introducing the hydrogen atom into the carbonyl group of the compound. A compound having a structure in which methylene group and the carbonyl group are alternately repeated is suitably used as the compound. The method for storing the hydrogen comprises depositing the metal fine particles capable of occluding the hydrogen and the metal fine particles having the catalyst activity on one surface of a metal plate capable of occluding the hydrogen and having hydrogen permeability, bringing the compound into contact with the deposited surface side of the metal fine particles and permeating and feeding the hydrogen from the opposite side of the metal plate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261301

(P2001-261301A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 1 B 3/00		C 0 1 B 3/00	B 4 G 0 4 0
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 H 0 0 6
C 0 7 C 29/145		C 0 7 C 29/145	4 H 0 3 9
31/20		31/20	Z
31/22		31/22	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-73509 (P2000-73509)

(22) 出願日 平成12年3月16日 (2000.3.16)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 森下 真也

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 砥綿 真一

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

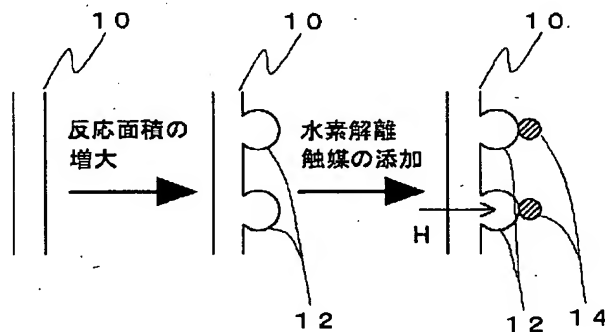
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機物系水素貯蔵材料および水素貯蔵方法

(57) 【要約】

【課題】 常温・常圧程度の条件で効率良く水素貯蔵が可能でかつ、安全に取り扱うことが可能な有機物系水素貯蔵材料および水素貯蔵方法を提供すること。

【解決手段】 カルボニル基を有する炭化水素系有機化合物に水素吸蔵可能な金属微粒子に吸蔵された原子状の水素を触媒活性のある金属微粒子の存在下で供給し、前記化合物のカルボニル基に水素原子を導入する。前記化合物にはメチレン基とカルボニル基とを交互に繰り返す構造を有する化合物を好適に用いる。また、水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板の一方の面に水素吸蔵可能な金属微粒子と触媒活性のある金属微粒子とを析出させ、それらの金属微粒子の析出面側に前記化合物を接触させ、金属板の反対側から水素を透過供給する水素貯蔵方法を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボニル基を有する炭化水素系有機化合物のカルボニル基に水素を導入してなることを特徴とする有機物系水素貯蔵材料。

【請求項2】 前記炭化水素系有機化合物のうち、2個のカルボニル基の間にメチレン基のある構造を有することを特徴とする請求項1に記載の有機物系水素貯蔵材料。

【請求項3】 前記炭化水素系有機化合物が、メチレン基とカルボニル基とを交互に繰り返す構造を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の有機物系水素貯蔵材料。

【請求項4】 カルボニル基を有する炭化水素系有機化合物に水素吸蔵可能な金属微粒子に吸蔵された原子状の水素を触媒活性のある金属微粒子の存在下で供給し、前記炭化水素系有機化合物のカルボニル基に水素を導入するようにしたことを特徴とする水素貯蔵方法。

【請求項5】 水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板の一方の面に水素吸蔵可能な金属微粒子と触媒活性のある金属微粒子とを析出させ、それらの金属微粒子の析出面側にカルボニル基を有する炭化水素系有機化合物を接触させ、金属板の反対側から水素を透過供給するようにしたことを特徴とする請求項4に記載の水素貯蔵方法。

【請求項6】 前記金属板がパラジウム板であり、前記水素吸蔵可能な金属微粒子がパラジウム微粒子であり、前記触媒活性のある金属微粒子が白金微粒子であることを特徴とする請求項4又は5に記載の水素貯蔵方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機物系水素貯蔵材料および水素貯蔵方法に関し、更に詳しくは、水素自動車用燃料タンク、ケミカルヒートポンプ等のエネルギーの貯蔵・輸送等に好適に用いられる有機物系水素貯蔵材料および水素貯蔵方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水素は、合成化学工業や石油精製などに多量に利用されている重要な化学原料である。一方、将来のエネルギー問題と環境問題を解決するために、クリーンなエネルギーとしての水素利用技術は重要な位置を占めると考えられ、水素製造、貯蔵・輸送、転換技術の各方面において活発に研究開発が進められている。

【0003】水素の貯蔵・輸送技術の利用の最も好適な例として燃料電池自動車における水素燃料タンクへの適用が挙げられる。燃料電池自動車のような移動媒体においては、電池に安定かつ安全に水素を供給することが要求されている。

【0004】しかしながらこのような要求に対して、既存の技術である高圧水素ガスボンベや液化水素ボンベでは自動車における設置スペースの問題や、安全性の問

題、燃料補給が困難であることなどから対応することが難しい。

【0005】このように水素と酸素との反応を利用した燃料電池において、燃料源としての水素を安定に供給するために、水素貯蔵システムは不可欠なものであり、各種検討がなされてきた。

【0006】例えばそのようなものとして水素吸蔵合金、炭素系材料、有機物系材料等を水素貯蔵媒体としたシステムが挙げられる。

【0007】水素吸蔵合金は、水素を吸蔵する能力と、吸蔵した水素を再び放出する能力を備えた合金であり、 LaNi_5 合金、 FeTi 合金、 Mg_2Ni 合金、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x$ 、 Mn_y ($x=0.1\sim0.3$ 、 $y=0\sim1.0$)合金などが知られている。これらの水素吸蔵合金は、一般に水素の吸蔵及び放出時に発熱及び吸熱を伴うことから、単に水素貯蔵器としてだけではなく、水素という化学エネルギーを、熱エネルギー、機械エネルギー又は電気エネルギーに変換するエネルギー変換材料としての利用も期待されているものである。しかしながら、高価であること、合金であるが故の重さ（単位重量当たりの吸蔵量が小さい）、吸蔵-放出の繰り返しによる劣化（合金の微粉化や構造変化）、希少金属を含む場合にはその資源確保など、克服すべき課題が多いといったものである。

【0008】また、炭素系材料は軽量・豊富な資源量を持つ炭素材料を活用するものであり、その例として活性炭よりなる水素吸蔵材料が挙げられる。しかしながら、活性炭よりなる水素吸蔵材料は、活性炭の嵩密度が低いために体積当たりの水素吸蔵量が比較的少なく、自動車用燃料電池の燃料源として用いた時に十分な走行距離が得られないといった問題がある。そのため体積当たりの水素吸蔵量を大きくする研究が種々行われているといった現状である。

【0009】また、有機物系材料に関しては、1) 40℃付近でトルエン ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) と水素とを反応させてメチルシクロヘキサン ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$) とする方法（スイス Paul Scherrer Institute によるメチルシクロヘキサン-トルエン-水素システム）や、2) 150℃付近でアセトン (CH_3COCH_3) と水素とを反応させて2-プロパノール ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) とする方法（斉藤泰和，化学と教育，42巻8号，p. 563-568（1994））、3) 100℃以上・水素圧力が数気圧以上の条件下で、各種触媒を用いた水素の添加方法、4) 室温付近においてPd板を透過した水素とスチレン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$) とを反応させてエチルベンゼン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$) とする方法（井上博史，電気化学会第66回大会資料，p. 269）等の水素貯蔵システムが知られている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、水素貯蔵媒体の水素貯蔵（吸蔵）量は、金属系で2.5質量%程度、炭素系では1質量%程度であり、より多量に水素を貯蔵（吸蔵）できる物質が望まれているのが現状であるが、十分に満足できるものは開発されていない。

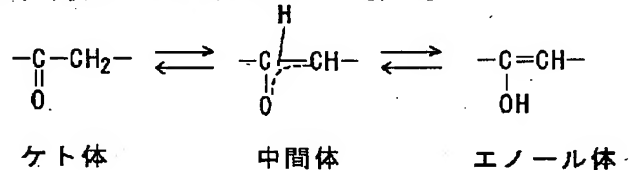
【0011】そこで、多様な合成方法により比較的新たな特性を付与し易い有機物系水素貯蔵材料に着目し、それらの公知技術について詳細に検討してみることにした。

【0012】上記1）、2）は、水素貯蔵反応の温度が高く、有機化合物が気体状態となるため発火・爆発等に対する対策（大気の遮断／気密性の確保などが）が必要で、取り扱いが非常に難しく、燃料電池自動車等の輸送媒体への適用は困難なものである。

【0013】ここで熱力学データをもとにアセトン、ベンゼン、エチルベンゼンについて水素貯蔵／放出反応の平衡条件を示したものを図1に示す。図中、縦軸は水素分圧を、横軸は絶対温度の逆数を示しており、右下がりの直線は、各反応が平衡となる位置を示している。この図において、直線よりも上側では水素と反応した状態が、下側では水素を放出した状態が熱力学的に安定となることを表している。

【0014】次にこの図1を用いて上記3）、4）について検討してみる。上記3）は、温度を上げて反応速度を高めるとともに、水素の圧力を上げることにより水素貯蔵／放出反応を行わせる方法で、その多くは、100気圧程度にまで水素分圧を高くすることにより、水素貯蔵／放出反応を生じさせている。このような厳しい条件下でなければ、反応は生じず、実用面から考えても非現実的であることが分かる。

【0015】逆に、温度を下げた場合、水素と有機化合物との反応速度が遅くなるため、平衡からかなりずれた*



【0021】このようなケト-エノール転移により、CとOとの間の二重結合が弱くなっているため（二重結合を形成するπ電子の非局在化により、中間体は3個のπ電子が関与した状態で安定化される）、水素が貯蔵されやすい。

【0022】更に、前記炭化水素系有機化合物は、請求項2に記載のように、2個のカルボニル基の間にメチレン基のある構造を有することが望ましい。

【0023】この場合、すなわち、2個のカルボニル基で挟まれたメチレン基のある構造を有する場合には、特にこのケト-エノール転移が両カルボニル基で起こることから、CとOとの間の二重結合が2個のカルボニル基

* 水素貯蔵反応しか起きなくなる。例えば、上記4）においてスチレンは水素と反応してエチルベンゼンにはなるが、ベンゼン環が水素と反応したエチルシクロヘキサンにはならない。そのため、常温、常圧付近では、水素貯蔵反応が起きたとしても、水素貯蔵量が少なく、自動車用燃料電池として用いた場合、十分な走行距離が得られないといった不具合が生じる虞があることが分かる。

【0016】本発明の解決しようとする課題は、上記既知の問題がなく、常温、常圧程度の条件で効率良く水素貯蔵が可能でかつ、安全に取り扱うことが可能な有機物系水素貯蔵材料および水素貯蔵方法を提供することにある。これにより電気自動車の電源である燃料電池の水素貯蔵タンク等への適用を高めんとするものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明の有機物系水素貯蔵材料は、請求項1に記載のように、カルボニル基を有する炭化水素系有機化合物のカルボニル基に水素を導入してなることを要旨とするものである。

【0018】一般に、カルボニル（CO）基を有する炭化水素系有機化合物では、水素の移動によって生じるケト-エノール互変異性と呼ばれる異性化現象が生じ易くなっている。

【0019】すなわち、カルボニル基に隣接した炭素原子の水素（α-水素）は、カルボニル酸素へ移動して水酸基をもつ化合物に変化する性質（エノール化するという）を有し、もとのカルボニル化合物（ケト体）と生じたエノール化合物（エノール体）、及びその間の中間体とは化1に示すように相互に平衡関係にある互変異性体であり、それらが容易に変化し合う状態となっている。

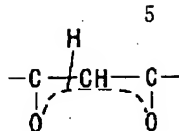
【0020】

【化1】

に挟まれない状態に比べ、更に切れやすい状態になっている。これは化2に示すように2個のカルボニル基の間にメチレン基のある構造の中間体は5個のπ電子が関与した状態で安定化されるため、3個のπ電子が関与する場合に比べ、中間体のエネルギー的安定性が増加する。そのためケト-エノール転移が出来やすい状態になっており、より水素が貯蔵されやすい。

【0024】

【化2】

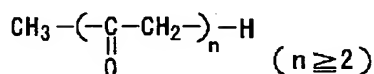


2個のカルボニル基の間にメチレン基のある構造の中間体

【0025】そして更にまた、請求項3に記載のようにメチレン基とカルボニル基とを交互に繰り返す化3の化学構造を有する方がより望ましい。このような構造であれば、安定化された中間体が非常に出来やすく、更により水素が貯蔵されやすくなるためである。

【0026】

【化3】



【0027】上記化3においてnの値は2~4の範囲が特に好ましい。n=1、すなわち、アセトンではケト-エノール転移が生じなく、また、n=5以上では炭化水素系有機化合物が固体状態になってくるため、電気自動車等に設置する場合、液体状態に比べ、水素貯蔵材料の容器の中で無駄な空隙が発生してしまうのに対し、液体であれば密に充填することができ、容器を同じ容積とした場合、より有効にスペースを活用することが可能となるためである。更に、水素貯蔵材料の劣化等による容器内部の水素貯蔵材料の交換や補充等のメンテナンス面を考えてみても液体状態のほうが取り扱いが容易であり、メリットが多い。

【0028】次に本発明に係る水素貯蔵方法は、請求項4に記載のように、カルボニル基を有する炭化水素系有機化合物に水素吸蔵可能な金属微粒子に吸蔵された原子状の水素を触媒活性のある金属微粒子の存在下で供給し、前記炭化水素系有機化合物のカルボニル基に水素を導入するようにしたことを要旨とするものである。この場合に用いられる炭化水素系有機化合物は上述した化1~3に示した化学構造のケト-エノール転移を生ずるものが適用されることは勿論である。

【0029】そしてまた、本発明に係る水素貯蔵方法は、請求項5に記載のように、水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板の一方の面に水素吸蔵可能な金属微粒子と触媒活性のある金属微粒子とを析出させ、それらの金属微粒子の析出面側にカルボニル基を有する炭化水素系有機化合物を接触させ、金属板の反対側から水素を透過供給するようにしたことを要旨とするものである。

【0030】このように水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板の有機物系水素貯蔵材料と接する面側に水素吸蔵可能な金属微粒子を析出させることにより、水素貯蔵材料との反応/接触面積が増大し（反応サイトが増加し）、反応性が増大する。更に、水素吸蔵可能な金属微粒子に水素を一旦吸蔵させ、原子状態で反応部位に水素

を供給するため、水素の反応活性が高い。

【0031】また、触媒活性のある金属微粒子を水素吸蔵可能な金属微粒子の上に担持してあるため、水素化反応を促進させることが可能となる。

【0032】この場合に、請求項6に記載のように、水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板としてパラジウム板を、水素吸蔵可能な金属微粒子としてパラジウム微粒子を、触媒活性のある金属微粒子として白金微粒子を用いるのが好ましい。

【0033】パラジウム(Pd)は純度の良くない水素ガスから高純度の水素ガスを作る水素精製装置等に使用されているように、水素を吸収及び透過する性質に優れ、更に、酸化を受けにくく、表面が酸化物に覆われてしまうことが他の金属や合金に比べて少ないため、水素の吸収及び透過性能を維持させるためにも優れているためである。

【0034】また、白金(Pt)は水素に対する触媒活性が高いため、低い温度でも有機物系水素貯蔵材料との水素化反応を促進させ、効率良くカルボニル基等の不飽和結合と水素とを反応させることができる。そのため、20℃以下といった他の公知技術に比較して大幅に低い温度でも水素化反応が促進され、効率良くカルボニル基等の不飽和結合と水素とを反応させることが可能となる（公知技術の場合、このような低い温度では反応が生じないか、仮に反応が起きても上述したように平衡からずれているため効率が悪い）。

【0035】上述したような、水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板の表面を拡大した様子を模式的に図2に示す。すなわち、水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板10の表面には、水素吸蔵可能な金属微粒子12を析出させ、更にその上に触媒活性のある金属微粒子14が析出させてあり、その水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板10を透過する際に原子状となった水素は、水素吸蔵可能な金属微粒子12（表面積大）を介して触媒活性のある金属微粒子14へと供給される。そして供給された原子状水素が触媒活性のある金属微粒子14によって前記した有機物系水素貯蔵材料に供給されることにより、より効率良くカルボニル基等の不飽和結合と水素とを反応させることができるようになるのである。

【0036】以上のような有機物系水素貯蔵材料および水素貯蔵方法を用いれば、水素貯蔵が生じる反応温度を低くすることができるため、前記有機物系水素貯蔵材料は液体状態で使用でき、従来技術のように気体状態では、発火等に対する対策が必要となるのに対し、そのような対策を施す必要が無く、安全に取り扱うことが可能となり、また、効率良く水素を貯蔵可能となることからそのメリットは非常に大きなものとなる。

【0037】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施例を詳

細に説明する。

【0038】初めに以下の実施例は水素吸蔵可能でかつ水素透過可能な金属板としてPd板を用い、その一方の面に析出させる水素吸蔵可能な金属微粒子にPd微粒子を、また、その上に析出させる触媒活性のある金属微粒子にPt微粒子を用いている。また、炭化水素系有機化合物として、化3において $n=2$ の場合のアセチルアセトン、比較としてアセトニルアセトン、トルエンを用いて水素供給セルを試作し、水素貯蔵の様子を詳細に調べたものである。以下これらについて具体的に説明する。

【0039】(1. 水素貯蔵方法)

(1-1. 各種Pd板の作製) 先ず、初めに以下の手順に従い、各種Pd板を作製した。ここで、使用するPd板については水素を吸蔵することによる膨張(変形)によってPd板に割れが入らないのであれば、水素を透過させる点から厚みは出来る限り薄い方が良いため、本実施例では厚さ0.1mmのPd板を用いることとした。

【0040】先ず、厚さ0.1mm、大きさ30mm×30mmのPd板を12枚用意し、その片面中央部に面積 2cm^2 で円形状にPd微粒子を析出させた。すなわち、1M($M=\text{mol/l}$)のHCl(塩酸)に0.03MとなるようにPdCl₂を溶解後、その溶液中に各Pd板及びPt線を浸漬し、Pt線がプラス、Pd板がマイナスの電位となるように通電してPd板上にPd微粒子を析出させた。この際、Pd微粒子の析出量の最適範囲を求めるため、通電する電流密度を $2\sim 50\text{mA/cm}^2$ の範囲で変化させることにより、 $1\sim 20\text{mg/cm}^2$ の範囲でPd微粒子を析出量させた。

【0041】次に得られた一部Pd板については、Pd微粒子上に更にPt微粒子を析出させた。すなわち、H₂PtCl₆・4H₂O(塩化白金酸)をイオン交換水に溶解し、濃度0.02Mとした後、その溶液中にPd微粒子を析出させた各種Pd板及びPt線を浸漬し、Pt線がプラス、Pd板がマイナスの電位となるように通電してPd板上のPd微粒子上にPt微粒子を析出させた。この際、Pt微粒子の析出量の最適範囲を求めるため、通電する電流密度を $1\sim 25\text{mA/cm}^2$ の範囲で変化させることにより、 $0.05\sim 5\text{mg/cm}^2$ の範囲でPt微粒子を析出させた。

【0042】(1-2. 水素供給セルの作製) 次にこのようにして得られた各種Pd板を用いて、水素供給セルを作製した。図3に水素供給セルの模式図を示す。すなわち、図3において水素供給セル16のほぼ中央付近で上記にて作製した各種Pd板18を挟んだ構造となっており、Pd板18の左室20は6ml、1MのNa₂S

O₄水溶液で満たされ、一方、Pd板18の右室22は3mlの水素貯蔵材料としての炭化水素系有機化合物24が、各種Pd板18のPd/Pt微粒子が析出している部位でのみPd板18と接するように配置されている。また、Pd板18に対するNa₂SO₄水溶液の接触部はPd/Pt微粒子の析出部のちょうど裏面で、面積もPd/Pt微粒子析出部と同じ 2cm^2 とした。そしてまた、左室20にPt線26を浸漬し、Pt線26がプラス、Pd板18がマイナスの電位となるようにし、電源28により電圧を印加して水の電気分解を行い、Pd板18を介して水素貯蔵材料としての炭化水素系有機化合物24のカルボニル基等の不飽和結合に水素を供給できるような構成となっている。

【0043】この際、水素供給セル16に通電する電流密度が 0.05mA/cm^2 以下では、Pd板18を介して供給される水素の量が 0.1ml/h と少なく、効率的な水素貯蔵ができず、また、 20mA/cm^2 以上では、Pd板18のNa₂SO₄水溶液と接する側から水素発生が起き、効率的な水素量を見積もることができないと考えられるため、電流密度を $0.05\sim 20\text{mA/cm}^2$ の範囲内で変化させた。

【0044】また、試験温度については $20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲で変化させることにより行った。というのも、 80°C よりも温度が高いと炭化水素系有機化合物の蒸発量が多くなり、気密性の確保が問題となり、 20°C よりも低いと水素貯蔵反応の速度が大きく低下してしまうためである。

【0045】(2. 有機物系水素貯蔵材料) 次に上述した水素供給セルの右室側に配置する水素貯蔵材料としての炭化水素系有機化合物としてはアセチルアセトン($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)、アセトニルアセトン($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$)、トルエン($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$)を用いた。アセチルアセトン($\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{COCH}_3$)は前記化3において $n=2$ の場合に相当し、比較としてカルボニル基の間に2個のメチレン基を持つアセトニルアセトン($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$)と、カルボニル基を化学構造中に有せず、ベンゼン環を有するトルエン($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$)を使用した。

【0046】このようにして作製したPd/Pt微粒子を担持した各種Pd板とこれらPd板から作製した各種水素供給セルの試験条件とをまとめた一覧を表1に示す。

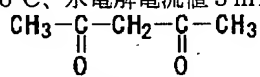
【0047】

【表1】

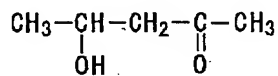
	Pd微粒子の 析出量 (mg/cm ²)	Pt微粒子の 析出量 (mg/cm ²)	温度 (°C)	電流値 (mA/cm ²)	右室の 有機化合物
実施例1	1.6	0	80	5	アセチルアセトン
実施例2	7.0	0	80	5	アセチルアセトン
実施例3	10.0	0	80	5	アセチルアセトン
実施例4	7.0	0.3	80	5	アセチルアセトン
実施例5	7.0	0.8	80	5	アセチルアセトン
実施例6	7.0	1.5	80	5	アセチルアセトン
実施例7	7.0	0.8	60	5	アセチルアセトン
実施例8	7.0	0.8	20	5	アセチルアセトン
実施例9	7.0	0.8	80	1.5	アセチルアセトン
実施例10	7.0	0.8	80	15	アセチルアセトン
実施例11	7.0	0.8	80	5	アセチルアセトン
実施例12	7.0	0.8	20	5	トルエン

【0048】(3. 生成物の同定) 次に上記表1における実施例5の条件において、水素供給セルに電流を通電したときに新たに発生する有機化合物を同定する目的で定性・定量分析を行った。すなわち、所定時間毎に右室側から試料をサンプリングし、エタノールで100倍に希釈してからガスクロマトグラフ(島津製作所、GC-14B)に0.6μl注入してアセチルアセトンならびに新たに生成した有機化合物の定性・定量分析を行った。

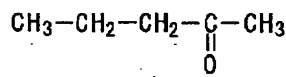
【0049】その結果を図4に示す。図4は実施例5すなわち、水素供給セルの右室側にアセチルアセトンを用いた場合における試験温度80℃、水電解電流値5mA*



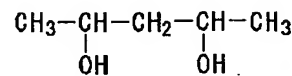
アセチルアセトン



2-ヒドロキシ-4-ペンタノン



2-ペンタノン



2,4-ペンタンジオール

【0052】次に同じく実施例5の水素供給セルを用いて試験温度80℃、水電解電流値5mA/cm²の条件で水素供給セルに電流を通電したときの水の電解時間と新たに生成する生成物の量との関係を図5に示す。図5は横軸に水の電解時間(h)、縦軸に生成した生成物の右室における含有量(%)を示している。

【0053】図5より、水の電解時間が増加するにつれ(実施例5のPd板より水素を供給するにつれ)、右室の初期有機化合物であるアセチルアセトンが減少し、水素を貯蔵した目的とする物質である2,4-ペンタンジオールと中間体である2-ヒドロキシ-4-ペンタノン

20*/cm²、157.8時間後の分析結果で、縦軸に保持時間(分)を、横軸に各生成物等のピーク強度を示している。

【0050】この場合には、図4に示すように、アセチルアセトンから副反応生成物としてカルボニル基の酸素が脱離した2-ペンタノン、中間体として2-ヒドロキシ-4-ペンタノン、水素を貯蔵した目的とする物質である2,4-ペンタンジオールが生成していることが明らかとなった。これらの化学式を化4に示す。

【0051】

【化4】

40 が増加している様子が明らかに分かる。すなわち、アセチルアセトン的一方のカルボニル(CO)基においてCとOとの間の二重結合が切れ、水素が貯蔵され始めることにより、中間体として2-ヒドロキシ-4-ペンタノンが生成し、更に反応が進み、2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの残りのカルボニル(CO)基においても同様の反応が生じ、結果として2,4-ペンタンジオールが生成するといった反応が生じていることが明らかとなった。

50 【0054】更にまた、可逆的に水素を取り出すことが可能である水素貯蔵目的物質である2,4-ペンタンジ

オール、中間体である 2-ヒドロキシ-4-ペンタノン以外に、一方で副反応生成物として中間体の 2-ヒドロキシ-4-ペンタノンから可逆的に水素を取り出すことができない 2-ペンタノンもわずかながら発生していることも同時に明らかとされた。つまり、水素貯蔵目的物質である 2、4-ペンタンジオールを多く生成させ、不要物質である 2-ペンタノンの生成を極力抑えるように条件を最適化すれば、効率良く水素貯蔵量を増加させることが可能であることを期待させるものである。

【0055】(4. Pd 微粒子電析量の最適化) 次に Pd 微粒子の最適析出量を調べる目的で実施例 1~3 の水素供給セルを用いて表 1 の条件にて中間体である 2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成速度及び水素貯蔵目的物質である 2、4-ペンタンジオールの生成速度の測定を行った。

【0056】その結果について説明する。すなわち、図 6 は横軸に Pd 微粒子の析出量 (mg/cm^2) を、縦*

	2、4-ペンタンジオールの生成速度 (mol/h)
実施例 1	5.4×10^{-8}
実施例 2	6.6×10^{-8}
実施例 3	6.1×10^{-8}

【0058】(5. Pt 微粒子電析量の最適化) 次に Pt 微粒子の最適析出量を調べる目的で実施例 4~6 の水素供給セルを用いて表 1 の条件にて中間体である 2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成速度及び水素貯蔵目的物質である 2、4-ペンタンジオールの生成速度の測定を行った。

【0059】図 7 は横軸に Pt 微粒子の析出量 (mg/cm^2) を、縦軸に中間体 2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成速度 (mol/h) を示したものである。図 7 から Pt 微粒子の析出量が $0.8 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 前後で中間体の生成速度が最大となることが分かる。また、図 8 は横軸に Pt 微粒子の析出量 (mg/cm^2) を、縦軸に水素貯蔵目的物質である 2、4-ペンタンジオールの生成速度 (mol/h) を示したものである。図 8 から分かるように Pt 微粒子の析出量と中間体 2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成速度の関係と同じく、Pt 微粒子の析出量が $0.8 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 前後で水素貯蔵目的物質の生成速度が最大となることが分かる。

【0060】この図 7 及び図 8 の両図から Pt 微粒子の析出量が $0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ よりも少ない場合には、Pt の触媒作用が十分に発揮されず、また、 $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ よりも多い場合には Pt 微粒子が Pd 微粒子を覆ってしまい、原子状の水素、Pt ならびに水素貯蔵材料の 3 者が接触する部位が少なくなることにより、水素貯蔵材料への水素の反応が効率よく生じないものと考えられる。したがって、水素解離触媒として作用する Pt 微粒

* 軸に中間体 2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成速度 (mol/h) を示したものである。図 6 から Pd 微粒子の析出量が $7 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 前後で中間体の生成速度が最大となることが分かる。この結果から Pd 微粒子の析出量が $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ よりも少ない場合には、表面積増大の効果は認められず、また、 $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$ よりも多い場合には Pd 微粒子を通しての水素の移動が効率的に起きていないことも同時に明らかとされた。また、表 2 に実施例 1~3 の条件において生成した水素貯蔵目的物質である 2、4-ペンタンジオールの生成速度を示した。この表 2 から中間体 2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成速度と同じく 7 mg 前後で 2、4-ペンタンジオールの生成速度が一番大きくなっており、反応面積を増大させるために Pd 板上に析出させる Pd 微粒子は $7 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 前後が望ましいことが分かる。

【0057】

【表 2】

子の析出量としては、Pd 微粒子の $1/10$ 程度が特に好ましい。

【0061】(6. 温度条件の最適化) 次に温度による反応性を調べる目的で実施例 5、実施例 7 及び 8 の水素供給セルを用いて表 1 の条件にて中間体である 2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成速度及び水素貯蔵目的物質である 2、4-ペンタンジオールの生成速度の測定を行った。

【0062】図 9 は横軸に試験温度 ($^{\circ}\text{C}$) を、縦軸に中間体 2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成速度 (mol/h) を示したものである。図 9 から温度が高くなるにつれて中間体の生成速度は増加する傾向を示すことが分かる。また、表 3 に水素貯蔵目的物質である 2、4-ペンタンジオールの生成速度を示す。やはり中間体の生成速度と同様に温度が高いほど、生成速度は増加する。これは、温度が高くなるにつれ、Pt 微粒子の触媒活性が高まるためである。しかしながら、温度が高くなると水素貯蔵材料が気体状態となってくるため、 80°C 程度までが限界である。一方、常温近傍においても中間体及び水素貯蔵目的物質は生成しており、本発明である水素貯蔵方法を用いれば、常温・常圧においても不飽和結合と水素を反応させることが可能であることが裏付けられた。

【0063】

【表 3】

	2、4-ペンタジオールの生成速度 (mol/h)
実施例5	3.8×10^{-5}
実施例7	8.7×10^{-7}
実施例8	9.6×10^{-7}

【0064】(7. 電解電流密度の最適化) 次に水電解による電流値の差による反応性を調べる目的で実施例5、実施例9及び10の水素供給セルを用いて表1の条件にて中間体である2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成割合の測定を行った。

【0065】図10は横軸に電解電流密度 (mA/cm^2) を、縦軸に中間体2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成割合 (%) を示したものである。図10から通電した電流量より計算される水素量に対する中間体の生成割合は $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ よりも電解電流が高くなると著しく低下することが明らかとなった。これは、電解電流が高くなるにつれ、水素供給セルにおけるPd板の Na_2SO_4 水溶液と接する側から水素発生が起き、Pd板への水素の供給が妨げられてしまうためと考えられる。

【0066】(8. 有機物系水素貯蔵材料の構造について) 次に使用するカルボニル基を有する炭化水素系有機化合物からなる有機物系水素貯蔵材料の構造の差により、発生する生成物である、副反応生成物、中間体、水素貯蔵目的物質の量にどのような差違が認められるかを検証する目的で2個のカルボニル基の間にメチレン基が2個存在するアセトニルアセトンを用いて表1における実施例11の条件にて同様の試験を行い、すなわち右室有機化合物としてアセチルアセトンを用いた実施例5の場合との比較において同じ生成速度における各生成物の生成速度の比較を行ったのでその結果を表4に示す。

【0067】

【表4】

	生成速度 (10^{-6} mol/h)		
有機化合物	副反応生成物	中間体	目的物質
アセチルアセトン	5.1	109	38
アセトニルアセトン	4.0	1.7	0.4

【0068】実施例11のように右室有機化合物としてアセトニルアセトンを用いた場合は、副反応生成物である2-ヘキサノン、中間体である5-ヒドロキシ-2-ヘキサノン、水素貯蔵目的物質である2、5-ヘキサジオールが生成していたが、その生成量は実施例5のアセチルアセトンの場合に比べて非常に少なかった。この結果から2個のカルボニル基の間にメチレン基が1個ある構造が水素貯蔵し易いことが明らかとされた。すなわち、化3の化学式で表される本発明のカルボニル基を有する炭化水素系有機化合物では、4質量%以上の水素が貯蔵可能 ($n=2$ 、すなわちアセチルアセトンの場合、

4質量%、 $n=\infty$ では、4.8質量%の水素が貯蔵可能)であり、従来から使用されている水素吸蔵合金、炭素系材料に比べ、極めて多くの水素を貯蔵することが可能なものとなった。

【0069】(9. 常温・常圧近傍における水素反応性) 次に実施例12のように右室有機化合物としてベンゼン環を有するトルエン ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) を用いた場合に同様の試験を行った。すなわち、本発明の水素貯蔵方法の一実施形態であるPd板+Pd微粒子+Pt微粒子系にて常温・常圧近傍におけるトルエンと水素の反応性の検討を行った。その結果、 20°C と温度が低いにも拘わらず、トルエンのベンゼン環と水素が反応したメチルシクロヘキサンの生成 (12.4 mol/l) が認められた。

【0070】従来技術4)において、Pd微粒子を担持したPd板を使用することによりPd板を透過した水素とスチレンが効率よく反応して、エチルベンゼンが生成すると報告しているが、この系においてはエチルベンゼンのベンゼン環が水素と反応することはないとされている。これはすでに述べたように常温・常圧まで温度を下げた場合には、水素と有機化合物との反応速度が遅くなるため、平衡からかなりずれた水素貯蔵反応しか起きないことによる。

【0071】しかしながら、本発明の一実施例であるPd/Pt微粒子を担持したPd板を介して水素を供給する水素貯蔵方法によれば、常温・常圧においても非常に効率よく有機化合物の不飽和結合(二重結合)と水素を反応させることが可能となった。

【0072】本発明は、上記した実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施例では有機物系水素貯蔵材料の好適な一実施例として化3に示した化学式の $n=2$ の場合であるアセチルアセトンの例を示したが、 $n=3$ の2、4、6-ヘプタントリオン、 $n=4$ の2、4、6、7-ノナンテトラオンであっても良い。ここで $n=1$ 、すなわち、アセトンではケト-エノール転移が生じなく、また、 $n=5$ 以上では炭化水素系有機化合物が固体状態になってくるため、液体状態に比べ、取り扱いにくくなるため、 $n=2\sim4$ の範囲で表される化合物を用いることが特に好ましい。

【0073】また、本実施例では水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板にPd板を用いたが、それ以外の例えば、Pd-Ag等の合金やその他水素吸蔵可能な合金からなる金属板を用いても良い。その際、耐酸化性に優

れた金属、合金であることが好ましい。

【0074】更にまた、本実施例では水素貯蔵方法の水素供給セルの左室側に Na_2SO_4 水溶液を用い、水を電気分解することによりPd板のPd/Pt微粒子の析出部の裏面から水素を供給する方法を採ったが、それ以外の例えば、左室側に約1.5気圧の水素ガスを供給してPd板に水素を吸蔵させる方法等を適用できるものである。

【0075】

【発明の効果】本発明の有機物系水素貯蔵材料によれば、カルボニル基を有する炭化水素系有機化合物のカルボニル基に水素を導入したものであることから、水素の貯蔵反応が生じやすく、また、本発明である水素吸蔵可能な金属微粒子/触媒活性のある金属微粒子を担持した水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板を介して、前記炭化水素系有機化合物へ水素を供給する水素貯蔵方法を併せて用いれば、常温、常圧程度の条件でも効率良く水素貯蔵が可能となり、かつ、液体状態で有機物系水素貯蔵材料を使用することができることから、安全に取り扱うことができるようになる。そのため、電気自動車の電源である燃料電池の水素燃料タンク等への適用が高められることとなり、その有益性は極めて大きい。

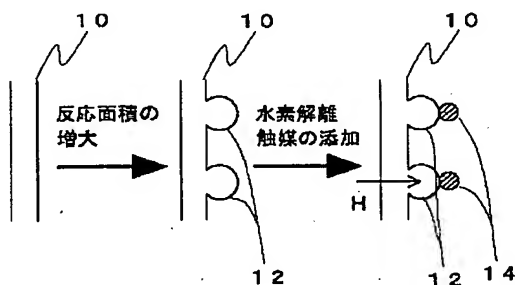
【図面の簡単な説明】

【図1】熱力学データをもとにアセトン、ベンゼン、エチルベンゼンについて水素貯蔵/放出反応の平衡条件を示した図である。

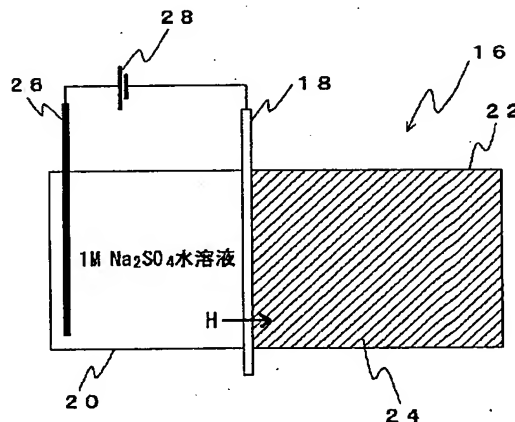
【図2】本発明に係る水素貯蔵方法における水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板の表面を拡大して模式的に示した図である。

【図3】本発明の一実施形態としての水素供給セルを模式的に示した図である。

【図2】



【図3】



* 【図4】本発明の一実施形態としての水素供給セルの右室側にアセチルアセトンを用いた場合に新たに発生する有機化合物のガスクロマトグラフ分析結果を示した図である。

【図5】本発明の一実施形態としての水素供給セルに電流を通電したときの水の電解時間と生成物の含有量との関係を示した図である。

【図6】本発明の一実施形態としてのPd板上に析出させたPd微粒子の析出量と中間体2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成速度との関係を示した図である。

【図7】本発明の一実施形態としてのPd板上に析出させたPd微粒子上のPt微粒子の析出量と中間体2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成速度との関係を示した図である。

【図8】本発明の一実施形態としてのPd板上に析出させたPd微粒子上のPt微粒子の析出量と水素貯蔵目的物質2, 4-ペンタンジオールの生成速度との関係を示した図である。

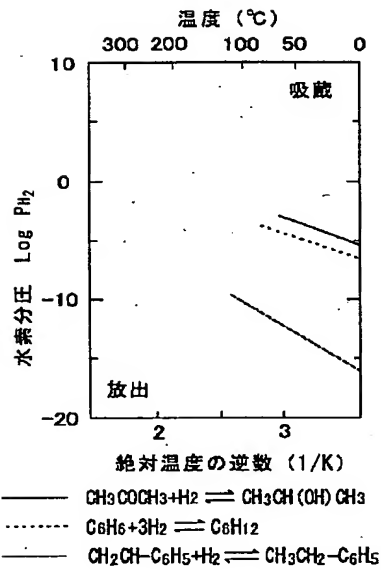
【図9】本発明の一実施形態としての水素供給セルの温度と中間体2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成速度との関係を示した図である。

【図10】本発明の一実施形態としての水素供給セルに通電する電解電流密度と中間体2-ヒドロキシ-4-ペンタノンの生成割合との関係を示した図である。

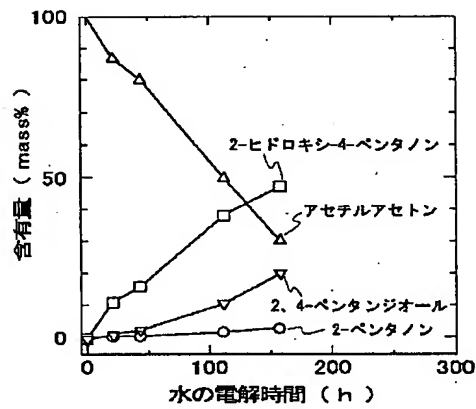
【符号の説明】

- 10 水素吸蔵可能で水素透過性を有する金属板
- 12 水素吸蔵可能な金属微粒子
- 14 触媒活性のある金属微粒子
- 16 水素供給セル
- 18 Pd板
- 24 炭化水素系有機化合物

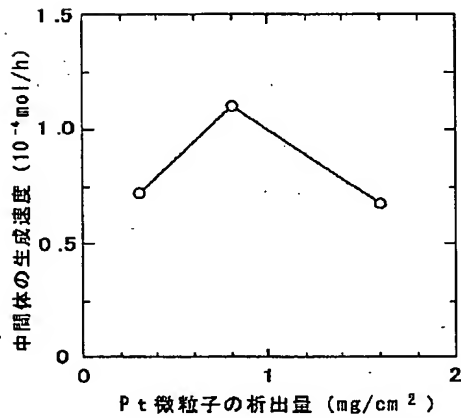
【図1】



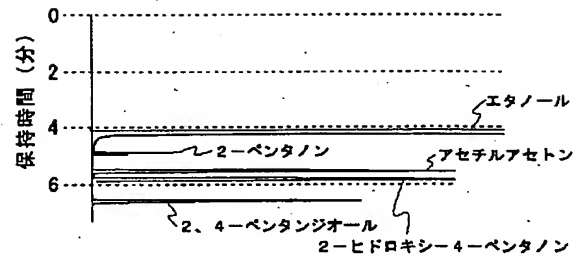
【図5】



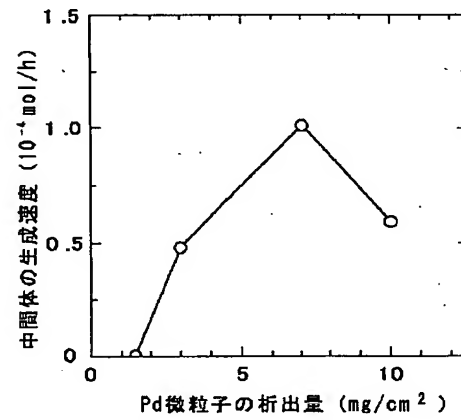
【図7】



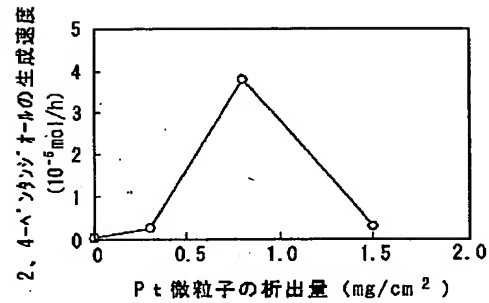
【図4】



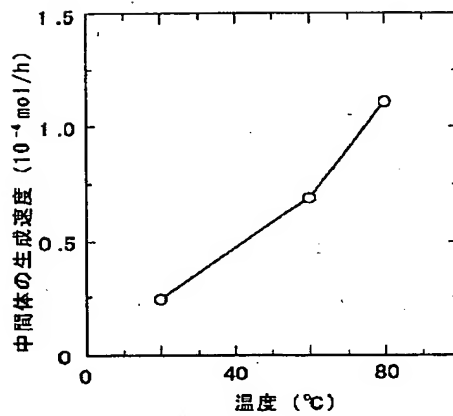
【図6】



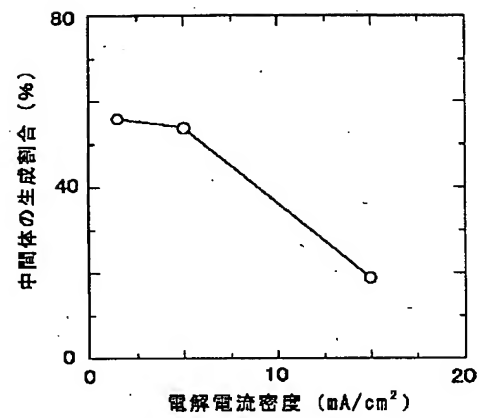
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C 07 C 31/24

識別記号

F I
C 07 C 31/24

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 4G040 AA31 AA42
4H006 AA02 AA05 AC41 BA25 BA26
BA61 BC10 BC40 BD80 BE20
FE11 FG22 FG30 FG40
4H039 CA60 CB20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.